



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94110471.0

[51]Int.Cl⁵

B01D 53/36

[43]公开日 1994年11月23日

[22]申请日 94.2.21

[71]申请人 中国石化齐鲁石油化工公司

地址 255436山东省淄博市124信箱

共同申请人 齐鲁石油化工公司研究院

[72]发明人 房德仁 尹长学 李海洋

周广林 张文明

[74]专利代理机构 齐鲁石油化工公司专利事务所

代理人 张玉洁

B01D 23/04

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 新型羰基硫水解催化剂

[57]摘要

一种石油化工过程中,特别是甲醇、合成气、丙烯工业中所用的常温羰基硫(COS)水解催化剂及制备方法,组成为 γ -Al₂O₃98.5~55% (m/m), TiO₂1~20% (m/m), KOH0.5~25% (m/m),具有特别高的低温活性,在50℃时可达98%以上的转化率,而且活性稳定性及寿命都特别高。

权 利 要 求 书

1、一种石油化工过程中所用的常温羰基硫(COS)水解催化剂,载体是 γ - Al_2O_3 ,活性组分为碱金属的氧化物,其特征是:

催化剂组成为:

γ - Al_2O_3 98.5~55% (m/m)

TiO_2 1~20% (m/m)

KOH 0.5~25% (m/m)

2、一种石油化工过程中所用的常温羰基硫水解催化剂的制备方法,载体是 γ - Al_2O_3 ,活性组分是碱金属的氧化物,其特征是:

载体作 γ - Al_2O_3 通过 TiO_2 改性,,加入量为成品催化剂的1~20% (m/m),在常温下以干混方式加入,先将拟薄水铝石、偏钛酸,造孔剂混匀后,加入水及一般的胶和剂挤条成型,再按一般的方法在100~150℃下干燥,并在500~700℃温度下焙烧,得到催化剂载体,然后再浸渍活性组分KOH0.5~25% (m/m)。

3、按权利要求2所述的方法,其特征是所述的造孔剂为纤维素、木质素、田菁粉、木棉、羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟乙基纤维素、氧化淀粉、酶化淀粉中的一种或两种以上的混合物。

新型羰基硫水解催化剂

本发明属于石油化工领域中一种羰基硫水解催化剂和制备方法，是一种常温羰基硫水解催化剂。

发明背景：

羰基硫(COS)广泛存在于合成氨、甲醇等工业中的以煤、焦炭、重油为原料造气的合成气中，同时也存在于丙烯等烃类原料中。它的存在对生产过程中的下游催化剂，如甲醇合成催化剂、聚丙烯催化剂等造成了毒害，影响了下游催化剂的使用性能，为此，开发出了多种脱除COS的方法。其中最具实用价值的是COS常温催化水解技术，它是在常温下，在水解催化剂的作用下，先将COS转化为容易脱除的无机硫化物 H_2S ，然后再用常规脱硫剂脱除 H_2S ，从而达到脱除有机硫COS的目的。

美国专利US, P4, 444, 987和US, P4, 455, 446公开了一种活性氧化铝上载硫化铂的催化剂，这种催化剂的缺点是催化剂的成本高，并且需定期再生，一般的生产厂很少使用。

美国专利US, P3, 265, 757公开了一种常温COS水解催化剂，这种催化剂是由活性氧化铝上载0.5%~3.0%的 Na_2O 或 K_2O 组成的日本专利JP, 63, 224, 736公开了一种催化剂，它是在活性氧化铝上载1%-115%的 Na_2O 或 K_2O ，并且干燥温度在110~130℃条件下制备的，使用温度在100℃以上。

美国专利US, P4, 491, 516及欧洲专利EP 0195 534则发明了一种不加任何助剂的活性氧化铝做为COS水解催化剂。

中国专利CN1069673 公开了一种常温有机硫水解催化剂，它是在 γ - Al_2O_3 球上载2%~25%的 K_2CO_3 ，经 $<120^\circ C$ 干燥而成。在室温~50℃COS含

量 $1 \sim 5\text{mg}/\text{m}^3$ ，空速 2000h^{-1} 条件下，COS水解转化率) 95%。

所有这些活性氧化铝或活性氧化铝上载碱金属氢氧化物及碱金属碳酸盐的优点是成本低，纯活性氧化铝催化剂的缺点是低温活性差，而载碱金属活性氧化铝催化剂的缺点是活性稳定性差，易失活。并且上述催化剂只适用于低COS原料气，一般COS含量在 $1 \sim 10\text{ppm}$ ，对高COS含量的原料，转化活性较低。

本发明的目的，就在于进一步提高COS水解催化剂的低温活性，增加催化剂的活性稳定性，同时，拓宽拟脱硫(COS)原料气的范围，而且寿命长，适用于不同COS含量的原料，尤其是用于脱除高COS含量的原料的COS水解催化剂。

发明叙述：

在深入研究了常温COS水解过程的基础上，我们认为催化剂活性衰减的原因主要是由于表面硫酸盐化所致，通过添加适当的过渡金属氧化物对载体进行改性可明显延长催化剂的活性，抑制硫酸盐化过程，本发明中使用了 TiO_2 、 ZrO_2 等物质作为改性剂，达到了预期的目的，这在以前的常温COS水解催化剂中是没有的。另外，要提高催化剂对高含量COS的转化能力，我们认为关键是催化剂要具有适当的孔道结构，以利于COS的传输作用，在本发明中我们使用了特殊的胶化剂，达到了这一目的。本发明还通过试验，确定了活性组分的类型及含量。

具体地讲，本发明由载体制备、活性组分浸渍及后处理三部分组成。

载体是由拟薄水铝石、改性剂、造孔剂及胶化剂四部分组成的。按一般做法经挤条、干燥、焙烧而制得。成品载体中氧化铝含量为80%~99%；所说改性剂是 TiO_2 、 ZrO_2 等，最好是 TiO_2 ，其用量占成品载体的1%~20%。

所说的无机酸是硝酸，有机酸如甲酸、乙酸、草酸、柠檬酸等，最好是

无机酸与有机酸的混合物作为胶化剂，而混酸中的有机酸最好是柠檬酸，其用量为原料组成的0.5%~15%。

载体的干燥温度是100~150℃，焙烧温度是500~700℃

本发明的活性组分是KOH或NaOH，其用量占整个催化剂的0.5%~25%，采用溶液浸渍法载到上述载体上。最好是选用KOH做为活性组分，最佳用量范围是5%~20%。

催化剂制备的第三步是后处理，即干燥，在干燥温度低于100℃的条件下，干燥10小时以上即得本发明的催化剂。

本发明催化剂的组成是： Al_2O_3 98.5%~55% (m/m)

TiO_2 0.1%~20% (m/m)

KOH 0.5%~25% (m/m)

发明的效果：

由以上三部分加以组合，我们制备出了一种低温活性、活性稳定性均好的COS常温水解催化剂，该催化剂对高COS原料具有较好的转化活性，是一种新型的COS常温水解催化剂。本催化剂与按专利3,265,757制备的催化剂P2312及按专利CN1069673A制备的催化剂EH-1Q进行对比，结果如下。

空速影响试验

取P2312, EH-1Q及本发明催化剂各0.5ml，粒度40~60目，装入内径为 Φ 4mm的玻璃反应器中，用COS/H₂做反应介质，经水饱和器后，水份含量2%左右用WLSP852微量硫分析仪对反应前后气体中COS含量进行分析，反应温度50℃。结果如表一表示。

表一:

改变气体空速对转化率的影响

| 空速 h-1 | P2312 | | | EH-1Q | | | 本发明催化剂 | | |
|--------|-------|-------|------|-------|-------|-------|--------|-------|------|
| | 入口COS | 出口COS | 转化率 | 入口COS | 出口COS | 转化率 | 入口COS | 出口COS | 转化率 |
| | PPM | PPM | % | PPM | PPM | % | PPM | PPM | % |
| 3000 | 123.2 | 46.8 | 62.0 | 187.5 | 13.4 | 92.8 | 187.5 | 7.46 | 96.0 |
| 4500 | 132.8 | 78 | 41.3 | 187.5 | 28 | 85.0 | 187.5 | 11 | 94.1 |
| 6000 | 122 | 74 | 39.3 | 187.5 | 39.5 | 187.5 | 187.5 | 23.5 | 87.5 |
| 10000 | 122 | 90.8 | 25.5 | 187.5 | 78 | 187.5 | 187.5 | 39.2 | 79.1 |

可见, 在所有空速下, 本发明催化剂的转化率均高于P2312和EH-1Q的转化率。

温度影响试验:

试验方法同上, 固定反应气体空速 5000h^{-1} 。结果如表二所示。

由表二可见, 在各个温度下, 本发明催化剂的COS 转化率都大于P2312及EH-1Q, 尤其在 50°C 以下的低温区, 差别更明显。

表二:

反应温度对COS转化率的影响

| 反应温度 ℃ | P2312 | | | EH-1Q | | | 本发明催化剂 | | |
|-----------|-------|-------|------|-------|-------|------|--------|-------|------|
| | 入口COS | 出口COS | 转化率 | 入口COS | 出口COS | 转化率 | 入口COS | 出口COS | 转化率 |
| | PPM | PPM | % | PPM | PPM | % | PPM | PPM | % |
| 40 | 134 | 114 | 14.9 | 187.5 | 170 | 9.33 | 187.5 | 116.8 | 37.7 |
| 45 | | | | 187.5 | 93.7 | 50.0 | 187.5 | 55.5 | 70.4 |
| 50 | 154 | 70 | 54.5 | 187.5 | 22.8 | 87.8 | 187.5 | 9.3 | 95.0 |
| 55 | | | | 187.5 | 2.33 | 98.7 | 187.5 | 0.812 | 99.6 |
| 60 | 154 | 37 | 75.9 | 187.5 | 0 | 100 | 187.5 | 0 | 100 |
| 70 | 154 | 13.25 | 91.4 | | | | | | |

寿命试验:

取0.5ml EH-1Q和0.5ml本发明催化剂及0.5mlP2312进行寿命试验。固定反

应温度 50°C ，气体空速 3000h^{-1} ，其它试验条件同上。结果如图1所示。

图1的结果表明，本发明催化剂经过186小时的运转，活性没有变化，仍然高达98%，而EH-IQ则从COS的转化率92%降到80%左右，P2312从52%降到20%左右。说明本发明催化剂的活性稳定性好于EH-IQ及P2312，并且还说明本发明催化剂可用于转化高浓度的COS原料气。

实施例：

例1：

称取拟薄水铝石100份，加入偏钛酸5份，木棉5份，混均，然后加入40份水及2份浓硝酸、柠檬酸1份，经挤条、干燥、焙烧，制得载体ZT-1。将ZT-1浸入5%的KOH水溶液中浸30分钟，取出在低于 100°C 干燥15小时，然后重复操作2次，制得本发明的催化剂， K_2O 含量10%。

例2：

称取拟薄水铝石100份，偏钛酸10份，加入羧甲基纤维素3份，混均，然后加入水40份，柠檬酸1份，浓硝酸1份，经挤条、干燥、焙烧制得载体ZT-2。将ZT-2浸入10%的KOH水溶液中30分钟，取出后在 100°C 以下干燥10小时，重复操作一次，制得含 K_2O 12.5%的COS水解催化剂。

例3

称取拟薄水铝石100份，偏钛酸15份，加入田菁粉6份，混均，加入水45份，浓硝酸1份，柠檬酸2份，经挤条、干燥、焙烧得载体ZT-3。将ZT-3浸入5%的KOH水溶液中浸2次，并且每次浸后都在 85°C 条件下干燥20小时，制得本发明的催化剂，内含 K_2O 7.5%。

例4：

称取拟薄水铝石100份，偏钛酸10份，加入氧化淀粉6份，混均，加入水45份，浓硝酸1份，柠檬酸1份，经挤条、干燥、焙烧，得载体ZT-4。将ZT-4在

5%的KOH水溶液中浸30分钟,经100℃以下干燥15小时,然后在10%的水溶液中浸2次,并经100℃以下干燥20小时,得本发明的催化剂,内含K₂O14%。

例5:

称取拟薄水铝石100份,偏钛酸3份,加入羧甲基纤维素5份,混均,加水40份,浓硝酸4份,柠檬酸1份,经挤条、干燥、焙烧,得载体ZT-5。将ZT-5在35%的KOH水溶液中浸30分钟,经100℃以下干燥15小时,然后得本发明的催化剂,内含K₂O15%。

例6:

称取拟薄水铝石100份,偏钛酸3份,加入田菁粉4份,混均,加水40份,浓硝酸8份,柠檬酸2份,经挤条、干燥、焙烧,得载体ZT-6。将ZT-6在5%的KOH水溶液中浸30分钟,经85℃干燥15小时,得本发明的催化剂,内含K₂O2%。

例7:

称取拟薄水铝石100份,偏钛酸5份,木质素4份,混均,加水45份,浓硝酸3份,经挤条、干燥、焙烧,得载体ZT-7。将ZT-7在25%的KOH水溶液中浸30分钟,经100℃以下干燥20小时,并用10%的KOH水溶液重复浸渍一次,得本发明的催化剂,内含K₂O21%。